

Patent  
Attorney Docket No. 022702-074

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Perichon, Jacques et. al.

Application No.: 10/743,137

Filing Date: December 23, 2003

Title: A Process for Heterocoupling by Electrolytic Microbattery, Use of Cobalt for Implementing said Coupling and Composition for doing so

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: Unassigned

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: FRANCE

Patent Application No(s): 02/16525

Filed: December 23, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: March 23, 2004

By

  
Teresa Stanek Rea

Registration No. 30,427



Q

0216525  
①

---

# BREVET D'INVENTION

---

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 DEC. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE <b>23 DEC 2002</b><br>LIEU <b>75 INPI PARIS</b><br>N° D'ENREGISTREMENT<br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI<br>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE<br>PAR L'INPI <b>23 DEC. 2002</b><br><b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif) R 02181  |  | Réservé à l'INPI<br><b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE<br>François RICALES<br>RHODIA SERVICES<br>Direction de la Propriété Industrielle<br>40, rue de la Haie-Coq<br>F-93306 Aubervilliers Cedex                            |  |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie  |  |  |  |
| <b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b><br>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/><br>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/><br>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/><br>Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____<br>ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____<br>Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____ |  | Cochez l'une des 4 cases suivantes   |  |
| <b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b><br>PROCEDE D'HETEROCOUPLAGE PAR MICROPILE ELECTROLYTIQUE, UTILISATION DU COBALT POUR REALISER LEDIT COUPLAGE ET COMPOSITION POUR CE FAIRE   |  |  |  |
| <b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b><br>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE<br>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE<br>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE   |  | Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br>Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br>Pays ou organisation _____ N° _____<br>Date ____/____/____<br><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» |  |
| <b>5 DEMANDEUR</b><br>Nom ou dénomination sociale<br>Prénoms<br>Forme juridique<br>N° SIREN<br>Code APE-NAF<br>Adresse<br>Rue<br>Code postal et ville<br>Pays<br>Nationalité<br>N° de téléphone (facultatif)<br>N° de télécopie (facultatif)<br>Adresse électronique (facultatif)   |  | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»<br>RHODIA CHIMIE<br>6 4 2 0 1 4 5 2 6<br>26, quai Alphonse Le Gallo<br>92512 Boulogne-Billancourt Cedex<br>FRANCE<br>Française   |  |



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

|   |                      |   |                     |
|---|----------------------|---|---------------------|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE <b>20 DEC 2002</b><br>LIEU <b>75 INPI PARIS</b><br>N° D'ENREGISTREMENT <b>0216525</b><br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI |                      | Réservé à l'INPI  |                     |
| <b>Vos références pour ce dossier :</b><br><i>(facultatif)</i>  |                      | R 02181   |                     |
| <b>6 MANDATAIRE</b>   |                      |   |                     |
| Nom   |                      | RICALENS  |                     |
| Prénom  |                      | François  |                     |
| Cabinet ou Société  |                      | RHODIA SERVICES<br>Direction de la Propriété Industrielle   |                     |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel   |                      | 11/02/1998  |                     |
| Adresse   | Rue                  | 40, rue de la Haie-Coq  |                     |
|   | Code postal et ville | 93306   | Aubervilliers Cedex |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i>   |                      | 01.53.56.54.17  |                     |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i>   |                      | 01.53.56.54.10  |                     |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i>  |                      |   |                     |
| <b>7 INVENTEUR (S)</b>  |                      |   |                     |
| Les inventeurs sont les demandeurs  |                      | <input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée  |                     |
| <b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>   |                      | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)  |                     |
| Établissement immédiat ou établissement différé   |                      | <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat<br><input type="checkbox"/> Établissement différé  |                     |
| Paiement échelonné de la redevance  |                      | Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non  |                     |
| <b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>   |                      | Uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i><br><input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i> |                     |
| Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes   |                      |   |                     |
| <b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)<br><br><br>François RICALENS                                |                      | <b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b><br><br>   |                     |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE D'HETEROCOUPAGE PAR MICROPILE ELECTROLYTIQUE,  
UTILISATION DU COBALT POUR REALISER LEDIT COUPAGE ET  
COMPOSITION POUR CE FAIRE

5

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de composé aryle vinylique ou allylique à partir d'une réaction de couplage hétérogène par voie de type électrolytique entre des composés aryliques et des composés vinyliques ou des composés allyliques.

Elle vise plus particulièrement l'utilisation des sels de cobalt, notamment cobalteux, comme catalyseurs du couplage électrochimique entre un dérivé arylique et un dérivé vinylique en présence d'un métal à l'état métallique, ou élémentaire.

15 Le couplage entre dérivés vinyliques et les dérivés aryliques pour donner des dérivés aryles vinyliques n'est quasiment pas décrit. Le seul document qui en fasse état est la communication publiée dans le *Tetrahedron*, volume 48, n° 4, pages 719 à 726, où une réaction de ce type est décrite en présence de sels de palladium II supportés sur une montmorillonite silylée. Aucun mécanisme  
20 n'est proposé, et l'absence d'éléments décrits ci-dessus ne permet pas de proposer même une équation réactionnelle équilibrée car toutes les équations réactionnelles proposées, dès lors qu'on les complète, conduisent à des apories.

Ces réactions permettraient toutefois des accès faciles et particulièrement intéressants à des dérivés complexes utiles, notamment dans les activités de pharmacie et d'agrochimie.

25 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé de couplage entre dérivés vinyliques et dérivés aryliques qui ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs coûteux. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui donne de bons  
30 rendements.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui soit doublement ipso, la liaison entre la molécule vinylique et la

molécule arylique étant réalisée à l'endroit où se trouvaient les deux groupes partants.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui donne peu de réactions parasites ; notamment une réaction qui donne peu de couplage symétrique et qui donne peu de réductions pour conduire à des composés hydrogénés en lieu et place des groupes partants.

Le couplage entre dérivés allyliques et les dérivés aryliques pour donner des dérivés aryles allyliques, quant à lui, n'est quasiment pas décrit.

Ces réactions permettraient toutefois des accès faciles et particulièrement intéressants à des dérivés complexes utiles, notamment dans les activités de pharmacie et d'agrochimie.

C'est pourquoi un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de couplage entre dérivés allyliques et dérivés aryliques qui ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs coûteux. Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui donne de bons rendements.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui soit doublement ipso (ici, l'ablatif du latin "ipse" est utilisé pour indiquer que la fonctionnalisation se fait sur le même carbone que celui qui portait le groupe partant), la liaison entre la molécule porteuse de l'insaturation, notamment allylique, voire homoallylique, et la molécule arylique étant réalisée à l'endroit où se trouvaient les deux groupes partants.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui donne peu de réactions parasites ; notamment une réaction qui donne peu de couplage symétrique et qui donne peu de réduction pour conduire à des composés hydrogénés en lieu et place des groupes partants.

Ces buts, et d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen d'un procédé d'hétérocouplage de type électrolytique entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un porteur d'une insaturation éthylénique et d'un groupe partant, avantageusement un ester, voire un éther, notamment d'allyle et de vinyle, qui consiste à soumettre les deux substrats à une réduction au moyen d'un métal à l'état élémentaire en présence de cobalt cobalteux.



Le potentiel redox dudit métal est tel que ce dernier soit aussi ou plus réducteur que le zinc.

Le zinc lui-même peut être utilisé, mais il est préférable d'utiliser des métaux plus réducteurs, avantageusement en présence de sels manganoux (Mn<sup>2+</sup>), ces derniers étant avantageusement en concentration choisie dans le même domaine de concentration que celui défini ci-après pour le cobalt, de préférence en quantité molaire au moins égale à celle des sels cobalteux.

On peut utiliser le manganèse comme métal, au quel cas le métal en se dissolvant au cours de la réaction assurera une bonne stabilité du potentiel au voisinage de la surface métallique et il sera de peu d'intérêt d'ajouter des ions manganoux au mélange réactionnel.

Ainsi lorsque le métal est choisi parmi les métaux (ou les alliages) plus électroréducteurs que le manganèse, il est avantageux que le milieu contienne des ions manganoux, avantageusement à une concentration comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M (bornes comprises).

La quantité de métal à utiliser est avantageusement au moins égal à la quantité stoechiométrique, de préférence au moins à 1,5 fois et même à 2 fois.

Le métal est avantageusement sous une forme divisée grenaille tournure et surtout poudre. Il est préférable de prévoir un réactif réputé dépassivant le métal.

Selon un autre aspect de l'invention, il a également été montré que la présence d'acide, avantageusement organosoluble, permettait l'amélioration significative des rendements.

Ces acides peuvent notamment être des acides carboxyliques, acides gras ou acides halogénés, et même perhalogénés. Les acides perfluorés présentent un intérêt particulier en raison de leur solubilité dans les phases organiques et de leur acidité relativement forte.

S'il y a besoin d'acidité, il convient alors d'en maîtriser la quantité utilisant les acides que l'on a mentionnés ci-dessus, et notamment les acides carboxyliques tels que l'acide trifluoroacétique et l'acide acétique lui-même. Les acides gras peuvent également être utilisés, qu'ils soient perhalogénés (en général perfluorés) ou non sur le carbone porteur de la fonction carboxylique.

La concentration en acide est avantageusement au moins égale à  $10^{-3}$  M, avantageusement  $5 \times 10^{-3}$  M. La valeur supérieure est essentiellement limitée



par la quantité de métal ou de l'alliage métallique dans le milieu. La quantité d'acide doit être métal ou de l'alliage, inférieure à celle qui est nécessaire pour dissoudre la totalité du métal ou de l'alliage métallique du et laisser suffisamment de métal ou de l'alliage métallique pour la réaction.

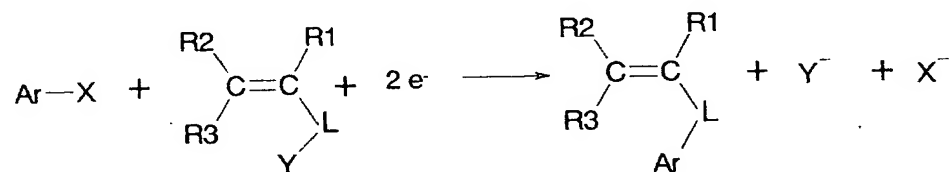
5 Selon la présente invention, il a été possible de remplacer en des quantités équivalentes (exprimées en mole) par de l'iode ( $I_2$ ).

En général, que ce soit de l'iode ou des acides, il est préférable de se placer à un niveau relativement faible pour éviter les réactions parasites, notamment la formation de l'hydrocarbure en lieu et place du produit de  
10 couplage désiré. Aussi généralement utilise-t-on des quantités d'acide ou d'iode inférieures à 10%, de l'aromatique constituant l'un des substrats précurseur du produit de couplage exprimé en mole, avantageusement au plus égales à 5%.

Bien que la forme du cobalt au voisinage du métal à l'état élémentaire n'ait pas été complètement clarifiée, on a pu montrer que la présence d'agents  
15 coordinants du cobalt se révélait importante et permettait de modifier très significativement les rendements. Il se pourrait que cette présence puisse avoir un rôle sur l'éventuelle coordination entre l'insaturation éthyléniques et le cobalt.

En rappelant qu'un ester est défini comme le produit de condensation entre un porteur d'une fonction hydroxyle et un acide de Bronstedt c'est à dire un  
20 porteur d'un hydrogène acide, L'insaturation est avantageusement proche de l'atome qui fut porteur de l'hydrogène acide, c'est-à-dire que ledit atome porteur est avantageusement en position vinylique, allylique, ou même homoallylique; de préférence en position vinylique ou allylique.

La réaction peut être écrite grossièrement de la manière ci-après :



25

Les électrons sont ici fournis par le métal ou l'alliage utilisé.

Formules dans laquelle L représente un bras divalent assurant le lien entre l'insaturation vinylique et le reste de l'acide (noté ici Y) après avoir ignoré l'hydrogène. Ainsi lorsque l'ester est vinylique, L est un néant, -L- symbolisant

alors la liaison simple liant Y et l'insaturation vinylique. Lorsque -L- représente autre chose qu'une liaison simple, avantageusement L est un groupe alcoylène; de préférence éthylène ou méthylène, plus préférentiellement méthylène. Dans ce dernier cas l'ester est allylique.

- 5 Formules dans laquelle Y correspond à un groupe partant susceptible d'exister sous la forme  $Y^-$  tel que phénate, voire alcoolate, mais avantageusement choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les pseudohalogènes il est souhaitable qu'il soit tel que l'acide YH présente un pKa (mesuré dans l'eau) au plus égal à 9, avantageusement à 7, de préférence à 5. Il est avantageusement  
10 choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les (pseudo)halogènes.

Le cas où Y est tel qu'il forme un éther avec les composés porteurs d'une double-liaison éthylénique n'est gère à considérer que lorsque l'on vise le couplage aryle-allyle.

- 15 On entend désigner par pseudohalogène, un groupement dont le départ conduit à un anion oxygéné, la charge anionique étant portée par l'atome de chalcogène et dont l'acidité est au moins égale à celle de l'acide acétique, avantageusement à la seconde acidité de l'acide sulfurique et de préférence à celle de l'acide trifluoroacétique. Pour se placer sur l'échelle des acidités, il  
20 convient de faire référence aux pKa pour les acidités moyennes à fortes depuis les acides carboxyliques jusqu'à l'acide acétique et de se placer sur l'échelle des constantes de Hammett à partir de l'acide trifluoroacétique.

Par carboxylate lato sensu il faut entendre tout radical tel que sa forme anionique comporte la séquence atomique  $-CO-O^-$ ; ainsi sont visées non  
25 seulement les fonctions carboxylates liées à un atome de carbone, mais aussi les acides carbamiques et les alcoylcarbonates.

Si l'on veut éviter toute réaction parasite, il est préférable d'éviter que les substituants comportent des hydrogènes réactifs tels que les hydrogènes sur les amides (qui sont donc avantageusement protégés ou peralcoylés) ou sur un  
30 oxygène.

Formules dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , différents ou non, sont choisis parmi l'hydrogène, les fonctions plus difficilement réductibles que la fonction Y et parmi les radicaux hydrocarbonés en particulier alcoyles et aryles.



Ainsi, parmi les fonctions plus difficilement réductibles que Y, l'on peut citer, lorsque Y forme un ester, les fonctions éther, les fonctions carboxyliques (reliées ou non au reste de la molécule par le carbone), les fonctions parmi lesquelles Y est choisi à la condition que ces fonctions soient moins réductibles que Y.

5 L'ordre de réductibilité peut être aisément déterminé dans les conditions opératoires par des expériences de routine. A titre purement indicatif, l'on peut relever que pour ce qui concerne les halogénures, plus le nombre atomique est élevé, plus l'halogénure est réductible et d'une manière plus générale (et plus grossière), plus l'acide correspondant au groupe partant est fort, plus l'ester de

10 vinyle correspondant est réductible, (il faut toutefois faire attention au fait que les anions peuvent être eux-mêmes réduits et occasionner des réactions parasites).

Parmi les groupes relativement réductibles pour lesquels il convient de faire attention, on peut citer les groupes perfluorés ; une des solutions est de jouer sur la densité de courant.

15 Les radicaux hydrocarbonés sont de préférence, soit de nature aromatique, soit de nature aliphatique, c'est-à-dire que le carbone assurant le lien avec le reste de la molécule est d'hybridation  $sp^3$  ; ces radicaux aliphatiques sont en général des alcoyles (alcoyle est pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH), y compris aralcoyles. Il convient de signaler

20 que les radicaux hydrocarbonés présentant une double-liaison conjuguée avec la double-liaison ne donnent que des résultats fort médiocres.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins  $10^{-3}$  M.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop

25 concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant, ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les sels de métaux utilisés, et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'aryle vinylique.

30 Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides, pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;
- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tels que le DMSO) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éther couronne, HMPT, tris-(dioxo-3,6-heptyl)amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.

Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, et cela est avantageux, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination mentionnées ci-dessus.

Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci dessus par l'indice donneur.

Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

Usuellement pour faciliter la réaction et améliorer la conductivité du milieu, on utilise en général des électrolytes salins parfois appelés sels de fond, éventuellement modifiés par la présence d'agents complexants. Ces électrolytes sont choisis de manière à ne pas perturber les réactions à l'anode et à la cathode. Cette dernière est avantageusement inerte. Toutefois, dans la présente

invention, compte tenu fait que la réaction semble se passer par la formation de pile microscopique au voisinage de la surface du métal, la présence de sel de fond n'apporte pas d'avantages marqués tout en rendant plus lourds le traitement du mélange réactionnel.

5        Aussi selon l'une des mises en œuvre les plus économiques de la présente invention, on utilise comme sel de fond, les sels formés par la dissolution des métaux utilisés.

Les anions introduit dans le mélange réactionnel (notamment avec les sels de cobalt et ou de manganèse) peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis parmi ceux  
10        dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Parmi les anions préférés, on peut citer ceux qui sont issus des acides fluorés ou leurs imides (TFSI, triflate, etc.). A titre indicatif, il convient de signaler que le DMF, utilisé avec comme sel  
15        de fond le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la concentration de 0,01 M, a donné de bons résultats.

Ladite réaction peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette électrolyse à une température au plus égale à  $100^\circ$  et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

20        Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et  $50^\circ\text{C}$  ; il s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur la réaction, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas.

Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression  
25        atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression ; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction  
30        dans une enceinte fermée.

Les substrats aryliques ( $\text{Ar-X}$ ) susceptibles d'être couplés avec les composés porteurs d'une insaturation éthylénique selon la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général

des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor.

On peut également donner comme indication que lorsque l'halogène est lié à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme  
5 halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. La condition est quasiment toujours remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques aryliques homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable que la somme des constantes de Hammett  $\sigma_p$  des substituants (compte non tenu  
10 d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser comme halogénure, de l'iode.

Les meilleurs résultats sont ceux obtenus à partir d'aromatiques chlorés (X est chlore) déprimé en électrons.

15 Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple se référer à la troisième édition du manuel écrit par monsieur le professeur Jerry March "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

20 Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats acceptables.

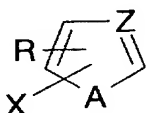
Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le  
25 remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.

30 Parmi les groupes électroattracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les

halogènes de rang moins élevé que l'halogénure, qui sera remplacé par le radical allylique.

Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements  
 5 alcoyloxyes, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :

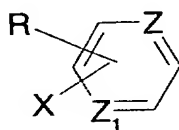
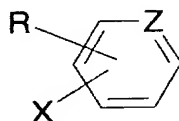
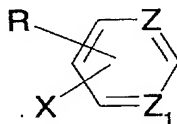


où :

- 10 - Z représente un chaînon trivalent  $-C(R_1)=$ , un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit  
 15 parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons  $CR_2=CR_3$ ,  $N=CR_2$ ,  $CR_2=N$ .

Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  peuvent être reliés pour former des cycles.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :





où

- $Z_1$  est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour  $Z$ ;
- Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :

- 5 • Les groupes électroattracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles, ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en produit de couplage.
- 10 • Les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxy, alcoyloxy, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

- 15 Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

- 20 Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire  $sp^3$ ) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

Il est préférable que le cobalt soit coordonné, toutefois les conditions optimales de coordination sont un peu différentes pour les esters de vinyle d'une part et pour les autres esters, notamment d'allyle, d'autre part.

- 25 La présente description s'intéresse maintenant plus spécifiquement à la mise en œuvre dans laquelle l'ester est vinylique ; dans ce cas,  $L$  est un néant et donc  $-L-$  est une liaison simple : l'équation ci dessus devient alors :



Le vinyle siège de la réaction ne donne que des résultats fort médiocres lorsqu'il est conjugué avec une double liaison éthylénique pour donner un squelette butadiène.

En général, le nombre de carbones du dérivé vinylique est inférieur à cinquante, avantageusement à trente.

En effet, au cours d'études qui ont mené à la présente invention, il a été montré qu'en présence de cobalt, le couplage ci-dessus avait lieu avec de bons rendements.

Bien que la forme du cobalt au voisinage du métal à l'état élémentaire n'ait pas été complètement clarifiée, on a pu montrer que la présence d'agents coordinants du cobalt se révélait importante et permettait d'augmenter très significativement les rendements. Il se pourrait que cette présence puisse avoir un rôle sur l'éventuelle coordination entre l'insaturation éthyléniques et le cobalt.

Quoiqu'un effet puisse être mis en évidence lorsqu'on utilise des solvants ayant la propriété de coordonner le cobalt, il est préférable d'utiliser des agents de coordination spécifiques.

Si l'on revient sur les agents ou agents de solvation qui permettent d'améliorer significativement le rendement, on peut indiquer que l'on peut utiliser des composés présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants, ou de ces agents de solvation, soit supérieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 30, avantageusement compris entre 20 et 30, les bornes étant comprises. Ledit indice donneur correspond au  $\Delta H$  (variation d'enthalpie) exprimé en kilocalories de l'association dudit solvant aprotique polaire ou dudit coordinant avec le pentachlorure d'antimoine.

Ceci est décrit plus précisément dans l'ouvrage de Christian Reichardt: «*Solvents and Solvent effects in organic chemistry*» – VCH, page 19, 1988. A cette page, on trouve la définition de l'indice donneur exprimé en termes anglo-saxons par «donor number».

Les résultats sont meilleurs si l'atome coordinant le cobalt dans ledit solvant ou agent de solvation est un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote lui-même.

Lorsqu'on utilise un agent de coordination spécifique, qui ne joue pas le rôle de solvant, on peut citer les fonctions, ou groupement, pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins  $10^{-3}$  M.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant, ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les sels de métaux utilisés, et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'aryle vinylique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides, pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;
- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tels que le DMSO) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éther couronne, HMPT, tris-(dioxo-3,6-heptyl)amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.



Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, et cela est avantageux, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination mentionnées ci-dessus.

5 Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci dessus par l'indice donneur.

Lorsque le solvant n'est pas en lui-même un complexant du cobalt suffisamment fort pour obtenir des résultats optimaux, il est alors souhaitable d'utiliser un des complexants spécifiques du cobalt, avantageusement polydentés, le plus souvent bidentés. Comme fonctions jouant le rôle de dents, il convient de citer les nitriles (de préférence aromatiques et/ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine.

Ainsi les bipyridyles, étant bidentés, donnent également de très bons résultats comme coordinant distinct du solvant. Les complexants préférés sont ceux qui ne portent pas de charge, surtout négative, sur l'atome, ou les atomes porteurs de la liaison, coordinant le cobalt; il est également préférable que lorsque ledit complexant porte une charge, celle-ci soit située par la voie la plus courte à au moins 4, et même avantageusement à au moins 5 atomes, de préférence 6, surtout lorsque ladite charge est négative. Ainsi les cyanures ne sont pas souhaitables comme complexant du cobalt.

Pour obtenir des résultats et des rendements améliorés, il est préférable que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles) soit au moins égal à 0,5; avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.

Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

Ladite électrolyse peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette réaction à une température au plus égale à 100° et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et 50°C; il s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur la réaction, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas.

Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

5 Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction dans une enceinte fermée.

10 Avantageusement l'ester de vinyle est de formule (II) suivante :



Un autre but de la présente invention est de fournir un milieu utilisable pour réaliser l'électrolyse et conduisant à des hétérocouplages. Ce but a été atteint au moyen d'une composition, comportant au moins :

- un sel de cobalt,
- 15 • un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
- un coordinant du cobalt,
- un ester de vinyle.

20 Le solvant et l'agent coordinant du cobalt peuvent constituer une seule et même entité, et même un seul composé lorsque le solvant est un composé unique.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre et  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M, de préférence entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  M (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Lorsque l'on utilise des anodes solubles en cobalt, les valeurs supérieures limites peuvent être dépassées.

25 Ladite composition comporte en outre un halogénure d'aryle, dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration de 0,1 à 1 M.

30 Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes) cobalt sur ester vinylique aille de  $10^{-2}$  à 1/2, de préférence de 0,05 à 0,2 (intervalle fermé,



c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs limites importantes sont les valeurs minimales. En cas d'utilisation d'anode soluble en cobalt, ces valeurs peuvent être dépassées.

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces) ester  
5 de vinyle sur halogénure arylique soit au moins égal à 1 et avantageusement à 1,5, de préférence à 2 et soit au plus égal à 5, avantageusement à 4, de préférence à 3. Ainsi, il convient usuellement, de manière que ce rapport aille de 1 à 5 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). L'homme du métier optimisera ce paramètre, notamment en fonction de la nature de Y et de  
10 l'aromatique avec lequel on veut condenser le vinylique.

Les substrats aryliques susceptibles d'être couplés avec les vinyles selon la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor; ces  
15 substrats sont notés par la formule (I) :



On peut également donner comme indication que lorsque l'halogène est lié à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. La condition est quasiment toujours  
20 remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques aryliques homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable que la somme des constantes de Hammett  $\sigma_p$  des substituants (compte non tenu d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser  
25 comme halogénure, de l'iode.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple se référer à la troisième édition du manuel écrit par monsieur le professeur *Jerry March* "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par *John Wiley and sons*.

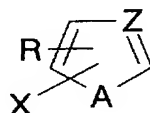
30 Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats acceptables.

Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.

Parmi les groupes électroattracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure, qui sera remplacé par le radical vinylique.

Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements alcoyloxy, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :



formule I'

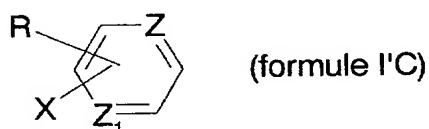
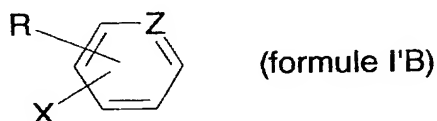
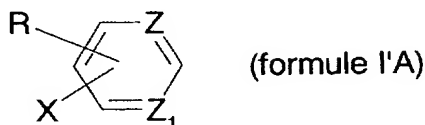
où :

- Z représente un chaînon trivalent  $-C(R_1)=$ , un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons  $C R_2=CR_3$ ,  $N=CR_2$ ,  $CR_2=N$ .

Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  peuvent être reliés pour former des cycles.



Ainsi les composés aryliques peuvent être notamment choisis parmi ceux de formules suivantes :



où

- $Z_1$  est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour  $Z$ ;
- Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :
  - les groupes électroattracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles, ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en produit de couplage ;
  - les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxy, alcoyloxy, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

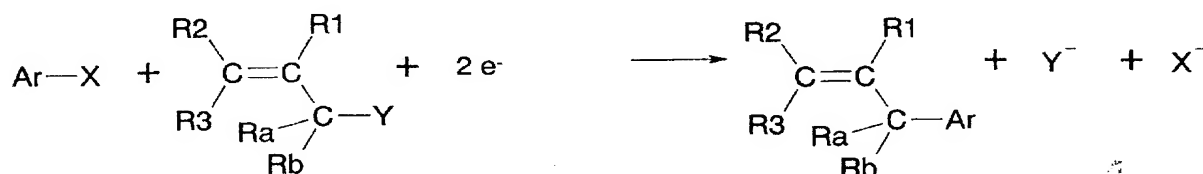
Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire  $sp^3$ ) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.



Un des avantages de la présente invention est de ne nécessiter que des complexants, ou coordinants, faciles d'accès, tels que les nitriles (de préférence aromatiques ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Par ailleurs, les bipyridyles étant bidentés, donnent également de bons résultats comme coordinant distinct du solvant.

La présente description traite maintenant de la mise en œuvre de l'hétérocouplage entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un ester, voire un éther, d'allyle qui consiste à soumettre les deux substrats à une réduction cathodique en présence de cobalt cobalteux.

La réaction peut être écrite grossièrement de la manière ci-après :



formule dans laquelle Y correspond à un groupe partant susceptible d'exister sous la forme  $\text{Y}^-$ , tel que phénate, voire alcoolate, mais avantageusement choisi parmi les halogènes et les carboxylates lato sensu et les pseudohalogènes.

Ra et Rb qui peuvent être identiques ou différents sont choisis parmi les hydrocarbyles (c'est-à-dire les groupes dont la liaison ouverte est portée par un carbone et qui comporte à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène) et les hydrogènes. Il est souhaitable pour éviter des problèmes d'encombrement stérique qu'au moins un, de préférence deux, des Ra et Rb soit l'hydrogène.

On entend désigner par pseudohalogène, un groupement dont le départ conduit à un anion oxygéné, la charge anionique étant portée par l'atome de chalcogène et dont l'acidité est le plus souvent au moins égale à celle de l'acide acétique, avantageusement à la seconde acidité de l'acide sulfurique et de préférence à celle de l'acide trifluoroacétique. Pour se placer sur l'échelle des acidités, il convient de faire référence aux pKa pour les acidités moyennes à fortes depuis les acides carboxyliques jusqu'à l'acide trifluoroacétique et de se placer sur l'échelle des constantes de Hammett à partir de l'acide trifluoroacétique.

Par carboxylate lato sensu il faut entendre tout radical tel que sa forme anionique comporte la séquence atomique  $-\text{CO}-\text{O}^-$ ; ainsi sont visés, non



seulement les fonctions carboxylates liées à un atome de carbone, mais aussi les acides carbamiques et les alcoylcarbonates.

Si l'on veut éviter toute réaction parasite, il est préférable d'éviter que les substituants comportent des hydrogènes réactifs tels que les hydrogènes sur les amides (qui sont donc avantageusement protégés ou peralcoylés) ou sur un oxygène.

Formules dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , différents ou non, sont choisis parmi l'hydrogène, les fonctions plus difficilement réductibles que la fonction Y et parmi les radicaux hydrocarbonés, parfois désignés dans la présente demande par le terme «hydrocarbyles» en particulier alcoyles et ayles ; alcoyles étant pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH, et comporte bien entendu les aralcoyles.

Ainsi, parmi les fonctions plus difficilement réductibles que Y, l'on peut citer les fonctions éther, carboxylique, les fonctions parmi lesquelles Y est choisi à la condition que ces fonctions soient moins réductibles que Y. L'ordre de réductibilité peut être aisément déterminé dans les conditions opératoires par des expériences de routine. A titre indicatif, l'on peut indiquer que pour ce qui concerne les halogénures, plus le nombre atomique est élevé, plus l'halogénure est réductible et d'une manière plus générale (et plus grossière), plus l'acide correspondant au groupe partant est fort, plus l'ester d'allyle correspondant est réductible, (il faut toutefois faire attention au fait que les anions peuvent être eux-mêmes réduits et occasionner des réactions parasites).

Parmi les groupes relativement réductibles pour lesquels il convient de faire attention, on peut citer les groupes perfluorés ; une des solutions est de jouer sur la densité de courant.

Les radicaux hydrocarbonés sont de préférence, soit de nature aromatique, soit de nature aliphatique, c'est-à-dire que le carbone assurant le lien avec le reste de la molécule est d'hybridation  $sp^3$  ; ces radicaux aliphatiques sont en général des alcoyles (alcoyle est pris dans son sens étymologique d'un alcool dont on a enlevé la fonction OH), y compris aralcoyles. Il convient de signaler que les radicaux hydrocarbonés présentant une double liaison conjuguée avec l'allyle siège de la réaction ne donnent que des résultats fort médiocres.

En général, le nombre de carbones du dérivé allylique est inférieur à 50, avantageusement à 30.

En effet, au cours d'études qui ont mené à la présente invention, il a été montré qu'en présence de cobalt, le couplage ci-dessus avait lieu avec de bons  
5 rendements.

La réaction est bien une réaction ipso (ici, l'ablatif du latin "ipse" est utilisé pour indiquer que la fonctionnalisation se fait sur le même carbone que celui qui portait l'halogénure ou pseudohalogénure partant), mais dans certains cas, bien entendu quand le groupe allyle n'est pas palindrome, on a pu observer des  
10 petites quantités de produit correspondant à une SN'2.

Bien que la forme du cobalt au voisinage du métal à l'état élémentaire n'ait pas été complètement élucidée, on a pu montrer que la présence d'agents coordinants du cobalt se révélait importante et permettait lorsqu'ils étaient peu complexants d'augmenter très significativement les rendements. En revanche  
15 les coordinants forts et surtout les bidentés forts sont susceptibles d'amoindrir le rendement. Par bidenté fort il convient d'entendre les bidentés dont une des dents est au moins aussi complexant vis-à-vis du cobalt que la pyridine. La pyridine elle-même lorsqu'elle n'est pas engagée dans un bidenté donne d'excellents résultats. Lorsque l'on se réfère à la notion de bidenté, bien  
20 entendu, l'on entend que la géométrie de la molécule permette aux deux dents de coopérer et donc de former un cycle à au plus de, avantageusement à moins de 7 centres avec le cobalt.

Quoiqu'un effet puisse être mis en évidence lorsqu'on utilise des solvants ayant la propriété de coordonner le cobalt, il est parfois préférable d'utiliser des  
25 agents de coordination spécifiques.

Si l'on revient sur les agents ou agents de solvation qui permettent d'améliorer significativement le rendement, on peut indiquer que l'on peut utiliser des composés présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants, ou de ces  
30 agents de solvation, soit supérieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 30, avantageusement compris entre 20 et 30, les bornes étant comprises. Ledit indice donneur correspond au  $\Delta H$  (variation d'enthalpie) exprimé en



kilocalories de l'association dudit solvant aprotique polaire ou dudit coordinant avec le pentachlorure d'antimoine.

Ceci est décrit plus précisément dans l'ouvrage de *Christian Reichardt* : «*Solvents and Solvent effects in organic chemistry*» – VCH, page 19, 1988. A  
5 cette page, on trouve la définition de l'indice donneur exprimé en termes anglo-saxons par «donor number».

Les résultats sont meilleurs si l'atome coordinant le cobalt dans ledit solvant ou agent de solvation est un atome de la colonne de l'azote, et  
avantageusement l'azote lui-même.

10 Lorsqu'on utilise un agent de coordination spécifique, qui ne joue pas le rôle de solvant, on peut citer les fonctions, ou groupement, pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale d'au moins  $10^{-3}$  M. Sauf dans le cas des bidentés forts, il  
15 est préférable que le rapport entre les coordinants et le cobalt exprimé en mole (coordinant(s)/Co) soit au moins égal à 1, avantageusement à 2, de préférence à 5.

Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit point trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

20 Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant, ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les sels de métaux utilisés, et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'aryle allylique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides,  
25 pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi, les alcools primaires sont trop acides.

Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les  
30 polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;

- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tel que le DMSO) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- 5 ◦ et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éther couronne, HMPT), qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes  
10 avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.

Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination  
15 mentionnées ci-dessus.

Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci dessus par l'indice donneur.

Lorsque le solvant n'est pas en lui-même un complexant du cobalt suffisamment fort pour obtenir des résultats optimaux, il est alors souhaitable  
20 d'utiliser un des complexants spécifiques du cobalt, avantageusement non polydentés, et même non bidentés, surtout quand l'une des dents est une fonction pyridine. Comme fonctions jouant le rôle de dents, il convient de citer les nitriles (de préférence aromatiques et/ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Seuls, les dinitriles donnent de  
25 très bons résultats.

Ainsi les bipyridyles, étant bidentés, donnent des résultats médiocres comme complexants distincts du solvant. Il est préférable que les complexants du cobalt bidenté comportant au moins comme dent une pyridine soit en quantité inférieure à celle du cobalt (exprimé en mole par litre).

30 Plus précisément, selon la présente invention, lorsque l'on ne traite pas des composé vinylique, il est préférable que les complexants de nature pyridinique exprimés en équivalent de fonction pyridinique ou forte soient inférieurs à deux



fois la quantité exprimée en mole de sels de cobalt, de préférence inférieure à une fois.

Il est également souhaitable que les mêmes règles s'appliquent aux complexants forts du cobalt, tels que les amines et les phosphines

5 éventuellement bidentées.

Les complexants préférés sont ceux qui ne portent pas de charge, surtout négative, sur l'atome, ou sur les atomes porteurs de la liaison coordinant le cobalt ; il est également préférable que lorsque ledit complexant porte une charge, celle-ci soit située par la voie la plus courte à au moins 4, et même  
10 avantageusement à au moins 5 atomes, de préférence 6, surtout lorsque ladite charge est négative. Ainsi les cyanures ne sont pas souhaitables comme complexants du cobalt.

Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement  
15 différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

Ladite réaction peut être menée à de nombreuses températures, mais il est préférable de mener cette réaction à une température au plus égale à 100 et au plus égale à la température d'ébullition du solvant.

Un intervalle donnant de bons résultats est l'intervalle entre 0 et 50°C ; il  
20 s'agit d'intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes.

La pression à peu d'importance sur la réaction, sauf si l'un des réactifs ou le solvant présentent des points d'ébullition particulièrement bas. Toutefois, pour des raisons pratiques, on préfère se placer à la pression atmosphérique du lieu où l'on se trouve.

25 Dans le cas mentionné ci-dessus où l'un des constituants du milieu réactionnel est particulièrement volatil et où l'on désire maintenir ce constituant dans le milieu réactionnel, il est alors possible d'augmenter la pression ; cette pression est en général alors une pression autogène résultant de la réaction dans une enceinte fermée.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir un milieu utilisable pour réaliser l'électrolyse et conduisant à des hétérocouplages. Ce but a été atteint au moyen d'une composition, comportant au moins :

- un sel de cobalt,

- un solvant éventuellement conducteur, ou rendu conducteur, et
- un coordinant du cobalt,
- un ester ou un éther d'allyle, voire d'homoallyle ;

Le solvant et l'agent coordinant du cobalt peuvent constituer une seule et même entité, et même un seul composé lorsque le solvant est un composé unique.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M, de préférence entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  M (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Lorsque l'on utilise des anodes solubles en cobalt, les valeurs supérieures limites peuvent être dépassées.

Ladite composition comporte en outre un halogénure d'aryle (Ar-X) dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration d'au moins 0,01M, de préférence de 0,1 à 1 M.

Il est souhaitable que l'ester ou l'éther allylique soit au moins à une concentration (dissous) de 0,01M.

Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes) cobalt sur ester allylique aille de  $10^{-2}$  à 1/2, de préférence de 0,05 à 0,2 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs limites importantes sont les valeurs minimales. En cas d'utilisation d'anode soluble en cobalt, ces valeurs peuvent être dépassées.

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces) ester, ou éther, d'allyle sur halogénure arylique soit au moins égal à 1 et avantageusement à 1,5, de préférence à 2 et soit au plus égal à 5, avantageusement à 4, de préférence à 3. Ainsi, il convient usuellement, de manière que ce rapport aille de 1 à 5 (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes). L'homme du métier optimisera ce paramètre, notamment en fonction de la nature de Y et de l'aromatique avec lequel on veut condenser l'allylique.

Selon une mise en œuvre avantageuse de l'invention, on choisit l'intensité et la surface de l'électrode réactive, plus exactement de l'électrode où a lieu la réaction, de manière que la densité de courant  $j$  soit comprise entre 5 et  $5 \cdot 10^2$  A/m<sup>2</sup>, de préférence entre 20 et 200 A/m<sup>2</sup> (intervalle fermé, c'est-à-dire comportant les bornes).



Par des essais de routine, l'homme du métier peut déterminer le potentiel de réduction du cobalt dans le milieu réactionnel et celui de l'halogénure aryle. Cette détermination faite, il se placera de préférence entre le potentiel de réduction du cobalt et celui de l'halogénure aryle.

5 Les substrats aryles (Ar-X) susceptibles d'être couplés avec les allyles selon la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor.

10 On peut également donner comme indication que lorsque l'halogène est lié à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. La condition est quasiment toujours remplie par les hétérocycles à six chaînons; mais dans le cas des substrats hexacycliques aryles homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable  
15 que la somme des constantes de Hammett  $\sigma_p$  des substituants (compte non tenu d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser comme halogénure, de l'iode.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett, on peut par exemple  
20 se référer à la troisième édition du manuel écrit par monsieur le professeur Jerry March "Advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène), donnent également des résultats  
25 acceptables.

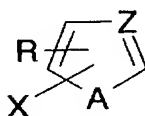
Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électroattracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau  
30 appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.



Parmi les groupes électroattracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure, qui sera remplacé par le radical allylique.

Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements alcoyloxy, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :

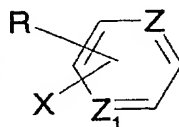
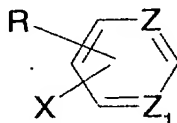


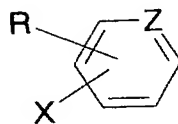
où :

- Z représente un chaînon trivalent  $-C(R_1)=$ , un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons  $CR_2=CR_3$ ,  $N=CR_2$   $CR_2=N$ .

Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  peuvent être reliés pour former des cycles.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formules :





où

- $Z_1$  est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour  $Z$  ;
- Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :
  - 5 • Les groupes électroattracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles, ou plus généralement les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en produit de couplage.
  - 10 • Les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxy, les alcoyloxy, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryle et alcoyle (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.
- 15 Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

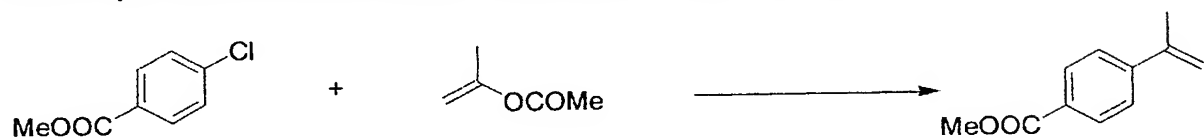
20 Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire  $sp^3$ ) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

25 Un des avantages de la présente invention est de ne nécessiter que des complexants, ou coordinants, faciles d'accès, tels que les nitriles (de préférence aromatiques ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Par ailleurs les bipyridyles étant bidentés, donnent également de bons résultats comme coordinant distinct du solvant.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

**Exemples visant le couplage aryle-allyle**

Mode opératoire de la vinylation chimique de chlorures aromatiques :



5 mmol

10mmol

Rdt = 80%

Solvants: DMF (15 ml) + pyridine (2 ml)

5 MeOCO-Ph-Cl : 5 millimoles

Isopropenyl acetate : 10 millimoles

CoBr<sub>2</sub> : 0.5 millimole (10% / ArCl)

2,2'-bipyridine : 0.5 millimole (10% / ArCl)

Poudre de Manganèse : 50 millimoles (cette quantité peut être diminuée)

10 0.1ml de CF<sub>3</sub>COOH

Température : 50°C

Temps de réaction : 1h30 à 2h

REVENDICATIONS

- 5 1. Utilisation de cobalt comme catalyseur d'hétérocouplage entre un (pseudo)halogénure d'aryle et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant en position vinylique, allylique, voire homoallylique de ladite double liaison par mise en contact dans un solvant avec un métal au moins aussi réducteur que le Zinc.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est présent à l'état d'oxydation 2.
3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le cobalt est présent sous une forme coordonnée.
- 15 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solvantant présentant un indice donneur élevé.
- 20 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'atome responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la colonne de l'azote.
6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un agent coordinant spécifique.
- 25 7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit agent coordinant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.
- 30 8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le métal est choisi parmi le zinc et les métaux plus électroréducteur que le zinc.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation de cobalt comme catalyseur d'hétérocouplage entre un  
5 (pseudo)halogénure d'aryle et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un  
groupe partant en position vinylique, allylique, voire homoallylique de ladite  
double liaison par mise en contact dans un solvant avec un métal au moins  
aussi réducteur que le Zinc.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est  
présent à l'état d'oxydation 2.
3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le  
cobalt est présent sous une forme coordonnée.
- 15 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la  
coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solvantant  
présentant un indice donneur élevé.
- 20 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'atome  
responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la  
colonne de l'azote.
6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que la  
25 coordination du cobalt est réalisée par un agent coordinant spécifique.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit agent  
coordinant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine,  
nitrile, phosphine, stibine et imine.
- 30 8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le métal  
est choisi parmi le zinc et les métaux plus électroréducteur que le zinc.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de cobalt comme catalyseur d'hétérocouplage entre un  
5 (pseudo)halogénure d'aryle et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un  
groupe partant en position vinylique, allylique, voire homoallylique de ladite  
double liaison par mise en contact dans un solvant avec un métal au moins  
aussi réducteur que le Zinc.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est  
présent à l'état d'oxydation 2.
3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le  
cobalt est présent sous une forme coordonnée.
- 15 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la  
coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solvantant  
présentant un indice donneur élevé.
- 20 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'atome  
responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la  
colonne de l'azote.
6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que la  
25 coordination du cobalt est réalisée par un agent coordinant spécifique.
7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit agent  
coordonnant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine,  
nitrile, phosphine, stibine et imine.
- 30 8. Utilisation selon les revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le métal  
est choisi parmi le zinc et les métaux plus électroréducteur que le zinc.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le métal est choisi parmi le manganèse et les métaux au moins aussi réducteurs que le manganèse. avec la condition que lorsque le métal est plus électroréducteur que le manganèse le milieu contient des ion manganeux.
- 5
10. Utilisation selon les revendications 8 et 9, caractérisée par le fait que ladite le métal est choisi parmi les métaux plus électroréducteur que le manganèse et que le milieu contient des ion manganeux, avantageusement à une concentration comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.
- 10
11. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester vinylique.
- 15
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles) soit au moins égal à 0,5 ; avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.
- 20
13. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester ou un éther allylique.
- 25
14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport [cobalt] /[coordinant au moins bidenté dont au moins une dent est pyridine exprimé en équivalent pyridine] soit supérieur à 1, avantageusement à 2.
- 30
15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport cobalt /équivalent pyridine soit supérieur à 1, avantageusement à 2.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le métal est choisi parmi le manganèse et les métaux au moins aussi réducteurs que le manganèse, avec la condition que lorsque le métal est plus électroréducteur que le manganèse le milieu contient des ion manganoux.

5

10. Utilisation selon les revendications 8 et 9, caractérisée par le fait que ladite le métal est choisi parmi les métaux plus électroréducteur que le manganèse et que le milieu contient des ion manganoux, avantageusement à une concentration comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.

10

11. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester vinylique.

15

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles) soit au moins égal à 0,5 ; avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.

20

13. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester ou un éther allylique.

25

14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport [cobalt]/[coordinant au moins bidenté dont au moins une dent est pyridine exprimé en équivalent pyridine] est supérieur à 1/2, avantageusement à 1.

30

15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lorsque les complexants sont des complexants forts, le rapport cobalt/équivalent pyridine est supérieur à 1/2, avantageusement à 1.



9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le métal est choisi parmi le manganèse et les métaux au moins aussi réducteurs que le manganèse, avec la condition que lorsque le métal est plus électroréducteur que le manganèse le milieu contient des ion manganoux.

5

10. Utilisation selon les revendications 8 et 9, caractérisée par le fait que ladite le métal est choisi parmi les métaux plus électroréducteur que le manganèse et que le milieu contient des ion manganoux, avantageusement à une concentration comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.

10

11. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester vinylique.

15

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le rapport (coordinant(s)/cobalt) entre coordinant(s), exprimé en mole pour les monodentés et en équivalent pour les polydentés et les ions cobalt (exprimé en moles) soit au moins égal à 0,5 ; avantageusement à 1, de préférence à 2, plus préférentiellement à 4.

20

13. Utilisation selon les revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant est un ester ou un éther allylique.

25

14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le rapport [cobalt]/[coordinant au moins bidenté dont au moins une dent est pyridine exprimé en équivalent pyridine] est supérieur à 1/2, avantageusement à 1.

30

15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lorsque les complexants sont des complexants forts, le rapport cobalt/équivalent pyridine est supérieur à 1/2, avantageusement à 1.

16. Composition comportant au moins un sel de cobalt, un solvant éventuellement conducteur ou rendu conducteur, un coordonnant du cobalt, et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant.
- 5 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la teneur en cobalt est comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.
18. Composition selon les revendications 16 et 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte un solvant choisi parmi les composants ci-après, seuls ou en mélange :
- 10 - les solvants purement oxygénés, en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou le dioxane ;
- des amides, y compris des urées ;
- 15 - des sulfones ou des sulfoxydes ;
- les dérivés azotés, en particulier hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonctions nitriles ;
- des agents complexants.
- 20 19. Composition selon les revendications 16 à 18, caractérisée par le fait que le rapport molaire en espèce dissoute entre le cobalt et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant va de  $10^{-2}$  à 0,5.
20. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'aryle et d'un dérivé porteur d'une double-liaison et d'un groupe partant, caractérisé par le fait qu'il
- 25 consiste à soumettre une composition selon l'une des revendications 16 à 19, comportant en outre un (pseudo)halogénure d'aryle à une réaction avec un métal plus électroréducteur que le zinc.
- 30 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que la densité de courant cathodique est comprise dans l'intervalle fermé allant de 5 à  $5 \times 10^2$  A/m<sup>2</sup>.

16. Composition comportant au moins un sel de cobalt, un solvant éventuellement conducteur ou rendu conducteur, un coordinant du cobalt, et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant.
- 5 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la teneur en cobalt est comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.
- 10 18. Composition selon les revendications 16 et 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte un solvant choisi parmi les composants ci-après, seuls ou en mélange :
- les solvants purement oxygénés, en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou le dioxane ;
  - des amides, y compris des urées ;
  - 15 - des sulfones ou des sulfoxydes ;
  - les dérivés azotés, en particulier hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonctions nitriles ;
  - des agents complexants.
- 20 19. Composition selon les revendications 16 à 18, caractérisée par le fait que le rapport molaire en espèce dissoute entre le cobalt et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant va de  $10^{-2}$  à 0,5.
- 25 20. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'aryle et d'un dérivé porteur d'une double-liaison et d'un groupe partant, caractérisé par le fait qu'il consiste à soumettre une composition selon l'une des revendications 16 à 19, comportant en outre un (pseudo)halogénure d'aryle à une réaction avec un métal plus électroréducteur que le zinc.



16. Composition comportant au moins un sel de cobalt, un solvant éventuellement conducteur ou rendu conducteur, un coordinant du cobalt, et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant.
- 5 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la teneur en cobalt est comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  et  $10^{-1}$  M.
18. Composition selon les revendications 16 et 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte un solvant choisi parmi les composants ci-après, seuls ou en mélange :
- 10 - les solvants purement oxygénés, en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou le dioxane ;
- des amides, y compris des urées ;
- 15 - des sulfones ou des sulfoxydes ;
- les dérivés azotés, en particulier hétérocycles azotés, notamment pyridine et des composés à fonctions nitriles ;
- des agents complexants.
- 20 19. Composition selon les revendications 16 à 18, caractérisée par le fait que le rapport molaire en espèce dissoute entre le cobalt et un dérivé porteur d'une double liaison et d'un groupe partant va de  $10^{-2}$  à 0,5.
- 25 20. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'aryle et d'un dérivé porteur d'une double-liaison et d'un groupe partant, caractérisé par le fait qu'il consiste à soumettre une composition selon l'une des revendications 16 à 19, comportant en outre un (pseudo)halogénure d'aryle à une réaction avec un métal plus électroréducteur que le zinc.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

|  |                             |                       |                  |
|--|-----------------------------|-----------------------|------------------|
| <b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif)  |                             | R 02181               |                  |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                             | 02 16525              |                  |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)<br>PROCEDE D'HETEROCOUPAGE PAR MICROPILE ELECTROLYTIQUE, UTILISATION DU COBALT POUR REALISER LEDIT COUPLAGE ET COMPOSITION POUR CE FAIRE                   |                             |                       |                  |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br>RHODIA CHIMIE<br>26 quai Alphonse Le Gallo<br>92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX<br>FRANCE  |                             |                       |                  |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). |                             |                       |                  |
| <b>Nom</b>   |                             | PERICHON              |                  |
| <b>Prénoms</b>   |                             | Jacques               |                  |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  | 20 avenue Saint-Saëns |                  |
|  | <b>Code postal et ville</b> | 91600                 | SAVIGNY-sur-ORGE |
| <b>Société d'appartenance (facultatif)</b>   |                             |                       |                  |
| <b>Nom</b>   |                             | GOSMINI               |                  |
| <b>Prénoms</b>   |                             | Corinne               |                  |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  | 21bis rue Chamberlin  |                  |
|  | <b>Code postal et ville</b> | 91600                 | SAVIGNY-sur-ORGE |
| <b>Société d'appartenance (facultatif)</b>   |                             |                       |                  |
| <b>Nom</b>   |                             | BASTIENNE             |                  |
| <b>Prénoms</b>   |                             | Mylène                |                  |
| <b>Adresse</b>   | <b>Rue</b>                  | 16 rue de l'Orge      |                  |
|  | <b>Code postal et ville</b> | 91700                 | FLEURY-MEROGIS   |
| <b>Société d'appartenance (facultatif)</b>   |                             |                       |                  |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br><b>(Nom et qualité du signataire)</b><br>Auberbilliers, le 4 novembre 2003<br>François RICALES                                   |                             |                       |                  |



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DE 113 W / 260699

|  |                      |                               |            |
|--|----------------------|-------------------------------|------------|
| <b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif)  |                      | R 02181                       |            |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                      | 02 16525                      |            |
| <b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b><br>PROCEDE D'HETEROCOUPAGE PAR MICROPILE ELECTROLYTIQUE, UTILISATION DU COBAL'T POUR REALISER LEDIT COUPLAGE ET COMPOSITION POUR CE FAIRE                  |                      |                               |            |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br>RHODIA CHIMIE<br>26 quai Alphonse Le Gallo<br>92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX<br>FRANCE  |                      |                               |            |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). |                      |                               |            |
| Nom  |                      | GOMES                         |            |
| Prénoms  |                      | Paulo                         |            |
| Adresse  | Rue                  | 110 boulevard Alsace-Lorraine |            |
|  | Code postal et ville | 94170                         | LE PERREUX |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                               |            |
| Nom  |                      |                               |            |
| Prénoms  |                      |                               |            |
| Adresse  | Rue                  |                               |            |
|  | Code postal et ville |                               |            |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                               |            |
| Nom  |                      |                               |            |
| Prénoms  |                      |                               |            |
| Adresse  | Rue                  |                               |            |
|  | Code postal et ville |                               |            |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                               |            |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)<br>Auberbilliers, le 4 novembre 2003<br>François RICALES  |                      |                               |            |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.